

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI.
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003692103

WPI Acc No: 1983-52084K/198322

XRAM Acc No: C83-050657

XRPX Acc No: N83-093789

Thin film photovoltaic device mfr. - using temp. or electric gradient to drive semiconductor layer growth

Patent Assignee: BARNETT A M (BARN-I); UNIV DELAWARE (UYDE)

Inventor: BARNETT A M; BARNETT A M

Number of Countries: 020 Number of Patents: 012

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 79790 | A | 19830525 | EP 82306066 | A | 19821115 | 198322 B |
| JP 58089874 | A | 19830528 | | | | 198327 |
| AU 8290486 | A | 19830526 | | | | 198328 |
| ZA 8208384 | A | 19830824 | | | | 198347 |
| US 4571448 | A | 19860218 | US 81321381 | A | 19811116 | 198610 |
| IL 67199 | A | 19871030 | | | | 198805 |
| AU 8782127 | A | 19880324 | | | | 198820 |
| US 4778478 | A | 19881018 | US 85811502 | A | 19851220 | 198844 |
| CA 1243389 | A | 19881018 | | | | 198846 |
| EP 79790 | B | 19890301 | | | | 198909 |
| DE 3279497 | G | 19890406 | | | | 198915 |
| JP 7058354 | A | 19950303 | JP 82199875 | A | 19821116 | 199518 |
| | | | JP 94197155 | A | 19821116 | |

Priority Applications (No Type Date): US 81321381 A 19811116

Cited Patents: 5.Jnl.Ref; A3...8504; EP 7805; No-SR.Pub; US 3565702; US 4072541; EP 71396

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 79790 A E 32

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

EP 79790 B E

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

JP 7058354 A 11 H01L-031/04 Div ex application JP 82199875

Abstract (Basic): EP 79790 A

Thin film photovoltaic device is mfd. on a substrate of metal, alloy or metallurgical grade semiconductor material by (a) depositing over the substrate a semiconductor layer, from a liquid satd. soln. comprising a semiconductor material dissolved in a solvent; (b) applying a temp. and/or electric gradient across the satd. soln. to drive the growth of the semiconductor layer, pref. while keeping the substrate at the cooler end of the temp. gradient; (c) depositing an additional semiconductor layer from an additional liq. satd. soln. of semiconductor in a solvent, and (d) repeating the temp. and/or electric gradient treatment.

The second layer is pref. of opposite conductivity type to the first.

Used pref. as a solar cell.

The whole of the appts. is not cooled during growth of the LPE process as in prior art. Solar cells of high light-to-electrical energy conversion efficiency are produced at low cost. Large thin grains are deposited by continuous deposition without grain boundary contamination.

Abstract (Equivalent): EP 79790 B

Method of fabricating a thin film photovoltaic device, which includes as its components a substrate selected from the group

consisting of metals, metal alloys and metallurgical grade semiconductors functioning as a support and as an opaque electrical contact, semiconductor layers functioning as an absorber-generator and as a collector-converter and transparent electrical contact means, said method including depositing at least one semiconductor layer from a liquid saturated solution of a semiconductor material dissolved in a solvent, and comprising the steps of: a. applying over the substrate a conduct conducting or semiconducting optically transparent metallurgical barrier layer to form an ohmic contact with the semiconductor layer to be deposited and to prevent contamination of the liquid saturated solution and of the semiconductor layers by the substrate; and b. continuously depositing over the metallurgical barrier layer a first semiconductor layer of a first selected conductivity type by moving the substrate through a liquid saturated solution of a first semiconductor material dissolved in a solvent and applying a temperature and or electric gradient across the saturated solution to drive the growth of the first semiconductor layer. (12pp)

Abstract (Equivalent): US 4778478 A

Thin film photovoltaic solar cells are produced with a metal substrate (10), e.g. of Fe-Ni, textured to trap reflected photons, above which is a metallurgical barrier layer (12) e.g. of Si carbide, preventing contamination of semiconductor layers, forming absorber-generator (14) and collector-converter (16). A transparent contact e.g. Ag grid (22) forms electrical contact on the collector, with an anti-reflection coating (20) on top. The first semiconductor layer pref. of Si is continuously deposited by moving the substrate through a liq. saturated soln. of Si pref. in Sn, a temp. gradient being applied across the soln. to drive the growth of this layer.

ADVANTAGE - Extremely low prodn. cost for high efficiency devices.
(11pp)f

US 4571448 A

A method of fabricating a thin film photovoltaic device on a substrate of metal (alloy) or metallurgical grade semjconducting material is improved by applying directly over the substrate an optically transparent metallurgical barrier layer of silicon carbide opt. containing tin oxide. The semiconductor layers are then applied onto the barrier layer. Opt. the substrate can be textured to provide a back reflection effect which increases photon absorption.

ADVANTAGE - Thin film photovoltaic solar cells can be produced at low cost while retaining a high light to electrical energy conversion factor. (11pp)r

Title Terms: THIN; FILM; PHOTOVOLTAIC; DEVICE; MANUFACTURE; TEMPERATURE; ELECTRIC; GRADIENT; DRIVE; SEMICONDUCTOR; LAYER; GROWTH

Derwent Class: L03; U11; U12; X15

International Patent Class (Main): H01L-031/04

International Patent Class (Additional): H01L-031/18; H01M-000/00

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-D04E; L03-E05

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C01X; U12-A02A1; X15-A02A

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58-89874

⑮ Int. Cl.³
H 01 L 31/04

識別記号

厅内整理番号
7021-5F

⑯公開 昭和58年(1983)5月28日

発明の数 8
審査請求 未請求

(全 21 頁)

④薄膜太陽光電池及びその製造方法

①特 願 昭57-199875
②出 願 昭57(1982)11月16日
優先権主張 ③1981年11月16日 ④米国(US)
⑤321381
⑥發明者 アレン・エム・バーネット
アメリカ合衆国デラウェア州19

711ニューアーク・ポラリスト
ライブ2

⑦出願人 ユニバーシティ・オブ・デラウ
エア
アメリカ合衆国デラウェア州19
711ニューアーク(番地なし)

⑧代理人 弁理士 小田島平吉

明細書

1 発明の名称

薄膜太陽光電池及びその製造方法

2 特許請求の範囲

1. 金属、金属合金、及び治金学級の半導体を含むグループから選択された基板上に薄膜の光電池アライスを製造する方法にして、

(a) 液体内に溶解された半導体金属を含む液体飽和溶液から半導体層を該基板上に沈積し、そして

(b) 該半導体層の成長を推進するため該飽和溶液を横切つて勾配を与えるステップを含むことを特徴とする方法。

2. 該ステップ(b)が恒定勾配の冷却端として該基板を維持していることを含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 該ステップ(b)が該直線勾配の冷却端に対

し逆位の該飽和溶液に対して熱を加えることを含む特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 該ステップ(b)が該飽和溶液を横切り電界を加えることを含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 該ステップ(a)が該半導体層を連続的な該基板上にわたり沈積することを含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 該ステップ(a)が該半導体層を半連続的な該基板上にわたり沈積することを含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 液体内に溶解された半導体材料を含む付加的な液体飽和溶液から付加的な半導体層を沈積し、そして

該付加的な半導体層の成長を推進するため該付加的な液体飽和溶液を横切つて勾配を加えるステップが更に設けられている特許請求の範囲第1項

半導体材料と異なる特許請求の範囲第7項記載の方法。

記載の方法。

8. 該勾配が温度勾配を含んでいる特許請求の範囲第7項記載の方法。

9. 該勾配が電界勾配を含んでいる特許請求の範囲第7項記載の方法。

10. 該溶媒が液体金属である特許請求の範囲第1項又は第7項記載の方法。

11. 該溶媒が配合物である特許請求の範囲第1項又は第7項記載の方法。

12. 該付加的な半導体層が第1に述べた該半導体層と反対の伝導形である特許請求の範囲第7項記載の方法。

13. 該付加的な半導体層がホモ接合の光電池装置において第1に述べた該半導体層と同一の材料形である特許請求の範囲第7項記載の方法。
半導体層の該

14. 該付加的な半導体材料がヘテロ接合光電池デバイスにおいて該第1に述べた半導体層の該

15. 該光学的に透明な半導体障壁層が酸化錫である特許請求の範囲第15項記載の方法。

16. 該光学的に透明な半導体障壁層がシリコンカーバイド及び酸化錫である特許請求の範囲第15項記載の方法。

17. 該障壁層が光の反射に備えるための所定の深さを有している特許請求の範囲第16項又は第17項記載の方法。

18. 該光学的に透明な半導体障壁層が該吸収層と同一の伝導形である特許請求の範囲第17項記載の方法。

19. 該ステップが最少損失とするため1000オーム・センチメートルより少い抵抗を有する透明な伝導性の障壁層を該基板上にわたり適用することを含む特許請求の範囲第15項記載の方法。

20. 金属、金属性合金及び冶金学級の半導体を含むグループから選択された基板上にコレクタ、

15. 金属、金属合金及び冶金学級の半導体を含むグループから選択された基板上にコレクタ、吸収体及び障壁層として作用する半導体層を有する薄膜光電池デバイスを製造するための方法において、光学的に透明な冶金の障壁層を該基板上にわたり適用するステップを含むことを特徴とする方法。

16. 該ステップが光学的に透明な伝導性の冶金の障壁層を該基板上に直接適用することを含む特許請求の範囲第15項記載の方法。

17. 該障壁層が光学的に透明な半導体障壁層を含む特許請求の範囲第15項記載の方法。

18. 該光学的に透明な半導体障壁層がシリコンカーバイドである特許請求の範囲第17項記載の方法。

吸収体及び障壁層として作用する半導体層を有している薄膜光電池デバイスを製造するための方法において、

(a) 該デバイス内の増加した光子吸収によつて性能を増加するように背面反射を設けるため該基板をテクスチャし(*texturing*)、

(b) 光学的に透明な冶金の障壁層をテクスチャされた該基板上にわたり適用するステップを含むことを特徴とする方法。

21. 該テクスチャリングが最適の光内部反射を提供する特許請求の範囲第24項記載の方法。

22. 該障壁が伝導性の層である特許請求の範囲第24項記載の方法。

23. 該障壁が半導体層である特許請求の範囲第24項記載の方法。

24. 該半導体層がシリコンカーバイドである特許請求の範囲第27項記載の方法。

2.9. 該半導体層が酸化錫である特許請求の範囲第27項記載の方法。

3.0. 該半導体層がシリコンカーバイド及び酸化錫である特許請求の範囲第27項記載の方法。

3.1. 該障壁層が光の反射に備えるため所定の深さを有している特許請求の範囲第34項記載の方法。

3.2. 該半導体障壁層が該吸収体層と同一の伝導形である特許請求の範囲第27項記載の方法。

3.3. 該ステップ(b)が最少損失とするため1000オーム・センチメートルより少い抵抗を有する光学的に透明な層を該テクスチャした基板上にわたつて適用することを含む特許請求の範囲第34項記載の方法。

3.4. 金属、金属合金及び冶金学級の半導体よりなるグループから選択された基板上のコレクタとしてそして吸収体として且つ障壁層として作用

する半導体層を有する薄膜光電池デバイスにおいて:

(a) 増加した光子吸収により該デバイスの性能を増加するよう背面反射を設けるためのテクスチャされた基板表面、及び

(b) 該テクスチャされた基板上にわたり形成された光学的反射層

を含むことを特徴とするデバイス。

3.5. 該基板表面が該吸収体に対して最適の内部反射を提供するためテクスチャされている特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

3.6. 該光学的反射層が該基板の該テクスチャされた表面上に直接適用された半導体材料で形成されている特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

3.7. 該光学的反射層が該基板の該テクスチャされた表面上に直接形成された伝導性の層である

特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

3.8. 該半導体吸収体が薄膜である特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

3.9. 該半導体吸収体が結晶質の半導体である特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

4.0. 該半導体吸収体が非結晶半導体である特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

4.1. 該非結晶半導体が水素及びフッ素を含む実質的な量の化学元素を有している非結晶シリコンを含んでいる特許請求の範囲第40項記載のデバイス。

4.2. 該半導体吸収体が非結晶シリコンである特許請求の範囲第24項又は第34項記載のデバイス。

4.3. 該半導体吸収体が酸化錫である特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

4.4. 該半導体材料層がシリコンカーバイドで

ある特許請求の範囲第36項記載のデバイス。

4.5. 該半導体材料が酸化錫である特許請求の範囲第36項記載のデバイス。

4.6. 該半導体材料がシリコンカーバイド及び酸化錫である特許請求の範囲第36項記載のデバイス。

4.7. 該光学的反射層が光の反射に備えるため所定の深さを有している特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

4.8. 該深さが反射されるべき光の波長の4アラス波長の整数として規定された距離を有している特許請求の範囲第47項記載のデバイス。

4.9. 該波長の整数が零を含む特許請求の範囲第48項記載のデバイス。

5.0. 該反射されるべき光が該吸収体に対するエネルギー一ヤツ比の値か上方のエネルギーを有している特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

5.1 該光学的反射半導体層が該吸収体と同一の伝導形である特許請求の範囲第3-6項記載のデバイス。

5.2 該光学的反射層が最少損失とするために1000オーム・センチメートルより少い抵抗を有している特許請求の範囲第3-4項記載のデバイス。

5.3 金属、金属合金及び冶金学級の半導体を含むグループから選択された基板上に薄膜の光電池デバイスを製造する方法にして、

(a) 溶液内に溶解した半導体材料を含む液体飽和溶液から半導体層を該基板上に沈積し、

(b) 該基板上にわたり第1の半導体層を沈積するため充分に該第1の飽和溶液を冷却し、

(c) 該第1の半導体層上にわたり第2の飽和溶液から第2の半導体層を沈積するため充分に該第2の飽和溶液を冷却し、

(e) 溶液中に溶解された材料を含む付加的な液体飽和溶液から第2の半導体層を沈積し、そして

(f) 該第2の半導体層の成長を促進するため該付加的な液体飽和溶液を横切つて温度勾配を加える

ステップを含むことを特徴とする方法。

5.6 光子が該第2半導体層に入るまでに多重反射を生ぜしめることによつて光子を捕えるため該第2の半導体層をエッティングするテクスチャのステップが更に設けられている特許請求の範囲第5-6項又は第8-8項の方法。

5.7 該第1及び第2の半導体がシリコン、硫化銅、ヒ化ガリウム、リン化インジウム、リン化亜鉛、硫化カドミウム、硫化亜鉛-カドミウム及びカドミウムテレライド(telluride)を含むグループから選択されている特許請求の範囲第5-8-5項のいづれか1つの項に記載の方法。

特開昭58-89874(4)

(d) 5乃至15分間双方の該飽和溶液を加熱し、そして、

(e) その後上記(d)からスタートする前記のステップのシーケンスを繰返す

ステップを特徴とする方法。

5.5 金属、金属合金及び冶金学級の半導体金属を含むグループから選択された基板上に薄膜光電池デバイスを製造する方法にして、

(a) 該基板をテクスチャし、

(b) 光の反射に備えるため所定の深さを有する光学的に透明な層を該テクスチャされた基板上にわたり適用し、

(c) 溶融した金属溶液内に溶解された半導体を含む液体飽和溶液から第1の半導体層を光学的な反射層上にわたり沈積し、

(d) 該第1の半導体層の成長を促進するため該飽和溶液を横切つて温度勾配を加え、

5.8 金属、金属合金及び冶金学級の半導体を含むグループから選択された基材上にコレクタ、吸収体及び障壁層として作用する薄膜光電池デバイスを製造するための方法において、光学的反射障壁層を該基板上にわたり適用するステップを含むことを特徴とする方法。

5.9 該障壁層が光学的な反射半導体障壁層を含む特許請求の範囲第5-8項記載の方法。

6.0 該障壁が光学的な反射伝導性の障壁を含む特許請求の範囲第5-8項記載の方法。

6.1 該光学的な反射半導体障壁がシリコンカーバイドである特許請求の範囲第5-9項記載の方法。

6.2 該光学的な反射半導体障壁層が硫化錫である特許請求の範囲第5-9項記載の方法。

6.3 該光学的に透明な半導体障壁層がシリコンカーバイド及び硫化錫である特許請求の範囲第

6.9 項記載の方法。

6.4 該障壁層が光の反射に備えるため所定の深さを有している特許請求の範囲第5.9項又は第

6.0 項記載の方法。

6.5 該深さが反射されるべき光の波長の4倍ラス波長の整数により制限された距離を含む特許請求の範囲第6.4項記載の方法。

6.6 該波長の整数が零を含む特許請求の範囲第6.5項記載の方法。

6.7 反射されるべき光が該半導体に対するエネルギー一ヤップの値か上方のエネルギーを有する特許請求の範囲第6.4項記載の方法。

6.8 該光学的に透明な半導体層が該吸収体層と同一の伝導形である特許請求の範囲第5.8項記載の方法。

6.9 該ステップが最少損失とするため1,000オーム・センチメートルより少い抵抗を有する光

学的な反射伝導性の障壁層を該基板上にわたり適用することを含む特許請求の範囲第5.8項記載の方法。

7.0 第1に述べた沈積した半導体層上に加えられた該液体飽和溶液の附加的な層に微量のドーピントを加え、そして光電池の接合部を形成するためドープした層を成長し、且つ該附加的なドープされた層の成長を促進するため該液体飽和溶液の附加的な層を横切つて勾配を加えるステップが更に設けられている特許請求の範囲第1項記載の方法。

7.1 金、金属合金及び冶金の良導半導体を含むグループから選択された基板上に薄膜光電池アバイスを製造する方法にして、

(a) 該基板をテクスチャし、

(b) 光学的に透明な、伝導性の冶金の障壁を該テクスチャされた基板上にわたり適用し、

(c) 溶媒内に溶解された半導体材料を含む液体飽和溶液から第1の半導体層を該光学的に透明な層上にわたり沈積し、

(d) 該第1の半導体層の成長を推進するため該飽和溶液を横切つて温度勾配を加え、

(e) 該第1の半導体層と反対の伝導性を有する第2の半導体層を設けるため該沈積された第1の半導体層上にある液体飽和溶液の層をドーピングし、

(f) 該第2の半導体層の成長を推進するため該附加的な液体飽和溶液を横切つて温度勾配を加えるステップを特徴とする方法。

7.2 該金属合金が鉄・ニッケル合金である特許請求の範囲第1項、第1.5項、第2.4項、第5.3項、第5.4項、第5.5項又は第7.1項記載の方法。

7.3 該半導体層がシリコンである第1項、第

1.5項、第2.4項、第5.3項、第5.4項、第5.5項又は第7.1項記載の方法。

7.4 該冶金学級の半導体がシリコンである特許請求の範囲第1項、第1.5項、第2.4項、第5.3項、第5.4項、第5.5項又は第7.1項記載の方法。

7.5 該鉄・ニッケル合金が該シリコンの熱係数に適合するため鉄約5.8乃至6.2%及びニッケル4.2乃至3.8%とからなる特許請求の範囲第7.2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は薄膜の太陽光電池の技術分野に関する。

しばしば太陽電池と呼ばれる、太陽光電池はエネルギーを電気的エネルギーに変換する半導体接合アバイスである。典型的な太陽光電池は4つの主たる層を含む構造体である：(1)吸収体－発生器、(2)コレクター変換器、(3)透明電気接点、

及び(4)不透明電気接点。光が吸収体-発生層上に入射すると、2つの接点の間に電圧差及び電流を生じ、これは光の強さの増加と共に増加する。

吸収体-発生層（「吸収体」と呼ぶ）は光の光子を吸収し、その結果として少數キャリヤを発生する半導体材料の層である。典型的に、吸収体は光子を捕獲して電子を放出し、かくて対の負電荷キャリヤ（電子）と正電荷キャリヤ（正孔）を生ずる。吸収体がP型半導体であれば、電子は少數キャリヤである；これがN型であれば、正孔が少數キャリヤである。少數キャリヤが沢山の少數キャリヤに再結合されることにより吸収体内で容易に消滅されるとき、これ等が電気回路により利用される前に多數キャリヤがある領域へこれ等を運ぶ。

コレクター変換器（コレクタと呼ぶ）は吸収体と電気的に接触している材料の層であり、ここで

は多數キャリヤは吸収体内に発生した少數キャリヤと同一の電導度である。この層は吸収体からの少數キャリヤを「集め」そしてこれ等を多數キャリヤに変換する。コレクタが吸収体と同一の半導体の反対にドープ（dope）された領域であれば、光電池デバイスはP-N接合即ちホモ（homo）接合である。コレクタが異なる半導体よりなるときは、この装置はヘテロ（hetero）接合であり、コレクタが絶縁体及び金属であれば、この装置は金属・絶縁体半導体装置であり、そして、コレクタが金属であれば、この装置はショトキイ（Schottky）障壁装置である。

上記の光電池特性を利用するには、電気接点を加える必要がある。一般的に、電気接点の一方は透明であり、一方、他方は不透明である。不透明な接点あるいは透明な接点のいずれかがまた基板として使われる。

通常2つの他の機能が太陽電池に加えられる：耐久性を改良するためのカプセル化（encapsulation）と、装置内に漫透する（むしろ反射される）光子の数を増加するための反射防止である。

カプセル化の主たる特徴は太陽電池を環境から保護することである。太陽電池の一方の側は光学的に透明なカプセルに包む材料（encapsulant）を有していないなければならない。

上記カプセル材料が透明接点上にわたり適用される場合に、ガラスが最も効果的であることが証明された。これ等のガラスはシリコン、酸素そして他の元素をベースにした広範囲の配合物から形成されることができる。今日一般に使用されるシステムにおいて、これ等のガラスは製造後太陽電池あるいはモジュールに接着されるが、しかし太陽電池に直接適用された厚さ5ミクロンの範囲の一体のカプセル材料の開発物が慣行となりつつあ

る。

通常不透明な接点が光源に対面していない表面に対するカプセル材料として使用される。

太陽電池のため研究中のすべての半導体材料システムは2.0乃至4.0多範囲の平面からの反射を生ずる高屈折率を有している。これ等の高い反射損失を防止するため反射防止層が必要である。

反射損失の減少に対する2つの主たるアプローチがある。半導体表面のテクスチャリング（texturing）は入って来る光子（photon）に対して多數の反射を生ぜしめて、正味光子損失を減少する。単一層あるいは多層、反射防止コーティングはインデックスマッチング（index matching）及び干渉効果の双方によつて反射を減少する。第1のアプローチの変化はテクスチャされた（textured）層をカプセル材料内に形成することである。半導体をテクスチャすること及びこの材料の頂部

に反射防止層を設けることを含む種々の組合せが
うまく利用された。

上記の電池型式に対するいくつかの設計要件が
電子装置に関する IEEE (アメリカ電子電気学
会) 会報、1980年4月4日、第27版、第4
号内の「薄膜の太陽電池：それ等のポテンシャル
の統一分析 (Thin-Film Solar Cells :
A Unified Analysis of Their Potential)
においてバーネット (Barnett) 及びローハーフ
(Rothwarf) によって提供されている。

今日製造されている殆んどの太陽電池はシリコ
ン半導体工業から進化された。これ等の太陽電池
はインゴットから薄く切られたウエハー (Wafer)
から作られている。インゴット情報、生産性の改
良及び改良されたウエハーの鋸切断技法が開発され
た。

低価格の太陽電池は低価格の基板上に半導体の

薄膜を沈積することによって作られる。これ等の
薄い層は80μ乃至90μまで、あるいはこれ以
上の半導体材料消費を減少するよう設計されてい
る。

特に、1971年2月28日発行のネルソン
(Nelson) の米国特許第3,565,702号に記
載されている如く、薄膜はスライディングボート
(sliding boat) を使用して、液相から基板上
に連続的にエピタキシャル半導体層を沈積 (dep-
osit) する液相工法で沈積されることができる。
これは、例えば、第1の半導体材料が溶解されて
いる第1の溶融金属浴よりなる第1の浴液と基
板の1表面を接触せしめ、それから、基板上の第
1のエピタキシャル層を沈積するため第1の浴液
を冷却することによつて行なわれる。第1の層が
成長された後、このステップは第2のエピタキシ
アル層を沈積するため再び行なわれる。他の方法

として、第2の層は基板を包んでいるいくらかの
液体フィルム (liquid film) を有する基板を
第2の層をドープ (dope) するドーパントガス
(dopant gas) を通過することによつて形成さ
れることが出来ることは当業者において周知であ
る。第2の層がまた拡散あるいはイオン打込み
(implantation) によつて形成されることがで
きることも周知である。

薄膜のシリコン太陽電池は、蒸気 (CVD、真
空あるいはスパッタリング) の如き他の沈積技法及
び溶融液体を使用することによつて得られた。单
結晶の冶金学級の (metallurgical grade) シ
リコン上へのCVDを除き、これ等の技法は低ジ
リコン利用により太陽電池に高性能をもたらさ
なかつた。最大の欠点の1つは单結晶シリコン太陽
電池の調製において過度した高い材料費であつた。
非シリコン基材上への蒸気沈積による薄膜の調製

はまた結晶粒境界において少数キャリヤを再結合
に導く小さな結晶粒を生じ、あるいは拡散距離を
制限する他の影響を生ずる傾向があり、従つて少
数キャリヤの集合及びそれ等の多数キャリヤへの
変換を減少し、これにより電流を減少する。この
ことが大きな結晶粒であるかなりの表面であり
且つ大きな汚染があると証明された異質の (for-
eign) 基板上に溶融液体成長 (molten liquid
growth) を使用する結果となつた。また、100
ミクロンあるいはこれ以上の厚さが必要であるよ
うに思われる。結晶粒境界の再結合はまた電流を減
少する結果となつた。

従つて、多結晶のシリコンは非シリコン基板上
の低価格の薄膜形態において高性能を有するこ
とは立証されなかつた。低価格の構成に使用された
限定された努力は効率が5%以下であると報じて
いる。多結晶のシリコンに対するより高い効率は

より高価な基板で作られ、そしてより厚い膜を有するデバイスに基づいている。

本発明の目的は溶融金属を含む全デバイスが液相エピタキシャル工程の成長段階中に冷却されないように基板を冷却することによって溶融金属を横切る勾配（温度あるいは電界のいづれか）の適用により障壁上に半導体の成長を促進することである。

本発明の目的は電池の性能を増加するため基板と第1の半導体層との間に光学的反射障壁層を設けることである。

本発明の目的は極めて低価格であり、しかも高い光対電気エネルギー変換効率を生ずる薄膜の太陽光電池を作る方法を提供することである。

本発明の他の目的は、極めて大きな結晶粒の成長を許容する連続あるいは半連続の半導体沈積の方法を提供することである。

から沈積される。第2の半導体層は沈積された第1の層上にある液体飽和溶液の層をドーピングし、それから光電池接合を形成するためドープされた層を成長することによって提供されるとができる。温度勾配あるいは電界勾配が半導体層の成長を推進するため飽和溶液を横切つて加えられるとができる。テクスチャリング (texturing) は光の背面反射を提供するので半導体層内の光子吸収を増加する。

本発明により製造された薄膜太陽光電池の概略的な断面が第1図に示されている。この電池は鉄／ニッケル（厚さ25ミクロン）の如き金属性合金、冶金の良質なシリコンあるいは他の低価格の材料で作られた金属基板10を有している。この基板の熱膨張係数は半導体に適合されている。基板は半導体内に反射された光子を捕えるようテクスチャ (textured) されている。基板10の上方は例

特開昭58-89874(8)
なほ本発明の他の目的は低価格の基板上に極めて薄い、大きな結晶粒の半導体を沈積する方法を提供することである。

なほ本発明の他の目的は結晶粒境界における汚染を有しない大きな結晶粒の半導体を沈積する方法を提供することである。

薄膜充電池デバイス及び方法であつて、このデバイスがコレクタ、吸収材及び冶金学上の障壁として作用する半導体層を有する金属、金属合金及び冶金学級のシリコンを含むグループから選択された基板上に形成される。

1つの実施態様において、基板の表面はテクスチャ化することができ、そして4波長の光学的反射層あるいは透明な層のいづれかが基板上にわたり接着することができる。それから第1の半導体層及び第2の半導体層が溶解金属即ち配合溶液内に溶解された半導体材料を含む液体飽和溶液

えばシリコンカーバイドあるいは酸化錫（厚さ0.1ミクロンの範囲の）又はこれ等の双方の如き任意の材料であることができ、基板によるシリコン成長の汚染を防止する障壁12である。反射されるべき光の波長の実質的に4プラス波長の整数である厚さ即ち深さを有する光学的反射障壁が好ましいけれども、光学的に透明な伝導性の冶金の障壁も使用することができる。シリコンの如き溶液成長 (solution-grown) 半導体材料の第1の層（厚さ約5乃至30ミクロン）が薄膜吸収発生体 (generator) 14を形成する。

コレクタ・变换器16を形成している溶液成長シリコンの第2の薄い層（厚さ約0.1乃至2ミクロン）が吸収体14上に配置されており、このようにしてその間に格子状に組合つている光電子接合部を形成している。溶液内に適切な微量の添加物 (dopant) を与えることによつて、吸収体14

は、吸収体 14 及びコレクタ 16 の双方が同一の半導体材料で作られていても、n - 型の如き反対の伝導性に作られることができる。吸収材及びコレクタのための材料はシリコン、ヒ化ガリウム、リン化インジウム、リン化亜鉛硫化カドミウム、硫化亜鉛・カドミウム、及びカドミウムテレライド (cadmium telluride) を含むグループから選択されることができる。銀格子あるいはニッケル格子の如き透明な接点 22 がコレクタ 16 上の電気的金属接点を形成する。光子を捕える反射防止コーティング 20 が透明な電気接点 22 上にわたり形成されている。ガラスカプセル材料 (glass encapsulant) 24 が反射防止コーティング上にわたり形成されている。

第 2 図はステイディングボート法 (studding boat process) 形式を使用して液相から金属基板上に結晶質の半導体材料の連続する層を沈積する好ま

しい方法を例示している流れ線図である。

第 1 のステップ 30 は金属、金属合金、金属コーティングされたフィルム、シリコン、あるいは不透明な電気接点として作用する他の低価格な基板の如き治金の良質な半導体材料を設けることを含んでいる。好ましい基板は鉄・ニッケル合金あるいは単結晶又は大きい結晶粒の多結晶の治金の良質なシリコンである。この基板の厚さは、機械的な安定性を与えるためより厚い治金の良質なシリコンを除き約 25 ミクロンである。ニッケルが 3.8 モと 4.2 モの間、鉄が 6.2 モと 6.8 モとの間より成る金属合金の如き金属基板は、ほぼシリコンの熱膨張係数と一致するので好ましい。光学的なこの材料は市場で入手することができる。特定的に閉じ込め (confinement) を設けるため、基板表面は、内部反射が基板上に置かれている半導体層内で行なわれるよう方向に入射放射線の沿ん

どを導くように設計された所定の幾何学的な形状を有していかなければならない。この幾何学的な形状は背面反射を与える、且つ光子の吸収が非結晶シリコンの如く改良されることがある任意の材料に対して設計されることができる。特別に設計された反射体の幾何学的な形状を基板上へ押しつける表面を有するローラの使用によつて金属基板をテクスチャ (texture) するのが好ましい。この形状は入射光が電池を介して逆に反射されるとき入射光の全内部反射を生ずるよう設計されている。基板はまた異方性エッチング (anisotropic etch) の使用により化学的にテクスチャされることができる。

基板はまた光学的な閉じ込めを与えるようにテクスチャされることがある。テクスチャリングによるこの光学的な閉じ込めの効果は、1981 年 3 月 14 日、米国フロリダ州オランド (Or-

lando) における第 15 回光電池専門家会議においてヤヨンベルガ (Goossberger) によって記載されている。

予め、第 2 ステップに対して、金属基板 10 は当業者において周知の手法で完全に清潔にされる。第 2 のステップ 32 は障壁層 12 を基板 10 上に沈積することを含む。障壁層 12 は 2 つの重要な作用を備えている。第 1 に、これは治金の障壁を形成することによつて溶融金属の汚染及び基板 10 までのシリコンの成長を防止する。第 2 に、障壁層 12 は電池の性能を増加するため光学的に反射することができる。シリコンよりも大きいエボルギーやヤップを有し、そして成長したシリコン及び基板の双方と抵抗接觸をする任意の伝導度のあるいは半伝導層の障壁材料が申し分ない。シリコンカーバイド及び酸化錫は光学的反射層を形成するのに加えて、必要な透明な伝導性の治金の障

壁作用を行なうことができる。

光学的反射層の厚さは好ましくは反射されるべき光の波長の1/4である。光学的に透明な層の屈折率が第1の成長した半導体層の屈折率よりも小さく、しかも基板の屈折率よりも小さいときは、障壁は実質的に半波長反射体であることが好ましい。障壁層の厚さは波長の任意の整数(10を含む)だけ増加され、そして半波長反射体特性を維持することができる。シリコンに対しては、これ等の波長はエネルギーヤヤップの値かに上方の光子エネルギーに関係がある。エネルギーヤヤップの値かに上方のエネルギーを有する光子の波長は約1.ミクロンである。D.C.シリコンカーバイドは約0.093ミクロンの障壁層厚さに必要な約2.69の屈折率を有している。この厚さの値かな変化($\pm 10\%$)は短絡回路電流に僅かに影響を与えるのみであり、従つて許容できる。障壁層の厚さ

特開昭58-89874(10)

は通常約0.09ミクロンである。

障壁層の固有抵抗は約0.005オームの電圧降下あるいは1mA当たり3.5ミリアンペアのとき電圧の1/4よりも少い電圧降下を与えるように選定される。1000オーム・センチメートルよりも少い固有抵抗は最少損失のため推奨される。

抵抗接点(ohmic contacts)に対しては、障壁層は第1の成長した半導体層と同一の伝導形を有していなければならないが、障壁は単に光学的に透明な層あるいは半波長反射体のいづれかでよい。障壁層は、D.C.スペッタリングあるいはR.F.スペッタリング、離発又は噴霧の如き任意の周知の薄膜技術により形成されるとができる。先行技術においては障壁層として炭素が使用されてきたが、これは光子吸収体として作用する。

従つて、第1ステップ及び第2ステップを組合せると、少くとも4つの基板及び障壁の組合せを

有することが可能である。1つの組合せはテクスチャされない(non-textured)基板の頂部に導体材料あるいは半導体材料のいづれかより成る透明な障壁である。第2の組合せはテクスチャされた基板の頂部に透明な障壁層がある。第3の組合せはテクスチャされた基板の頂部に光学的反射、半波長反射体障壁層がある。第4の組合せはテクスチャされない基板の頂部に光学的反射、半波長反射体障壁層がある。しかし乍ら、すべての場合において、少くとも透明な障壁層が基板上に設けられる。透明な障壁は半波長反射体特性を有しなくてよく、そして基板はテクスチャされなくてよいが、障壁は光に対してほぼ透明である。

製造工程における第3のステップ3-4は、半導体材料により飽和された金属浴液から吸収体1-4を形成するため第1の半導体層、好ましくはシリコンを沈積することである。錫はシリコンの伝導

形に影響を与えず、且つ錫浴液からのシリコンの成長は吸収体フィルム厚さの倍である必要な少数キャリヤ拡散距離を有することが証明されたので溶剤として好ましい。

錫を使用すると、錫の融点、攝氏232度以上であるが銅の融点攝氏1,125度以下の温度が炉舟(surface boat)に使用されることができる。例えば、攝氏950度の溶融金属は約6原子パーセントのシリコン及び94原子パーセントの錫の成分を有する。10ミクロンよりも大きい拡散距離を維持しながら電圧を最大にするため、1mA当たり 5×10^{17} 原子幅の微量のドーパント濃縮液が使用されなければならない。ホウ素、アルミニウムあるいはカリウムの如きP-型ドーパントが許容される。

第1の溶融錫からのシリコン沈積物はスライディングボート(sliding boat)法を用いて障壁

1 2上に沈積される。このステップは沈積工程が開始される前に溶融金属の底にシリコンが形成するのを防ぐため溶融金属及び基板が熱平衡になつたとき開始される。シリコンは溶液から沈積されそして障壁 1 2 の頂部に成長される。

一定の伊温度のとき成長を促進するため、最初の成長が開始された後溶融金属を横切つて温度勾配あるいは他の勾配が加えられる。この勾配はより広い範囲が許容されるけれども 1 分当り攝氏 1 度乃至攝氏 2 0 度の範囲内にあればよい。

障壁上のシリコンの成長は温度勾配によつて推進される。また、この勾配は溶融鍋内へ入れるための充分な量のシリコンのため与えられる。基板上にエピタキシャル層を沈積している間、そして基板の表面がなお第 1 の溶融金属の液状フィルムによつて被覆されている間に溶融金属を冷却することによつて成長を促進することは周知である。

他の方法として、この温度勾配は一方を溶融金属上方に（基板に対し逆位の）そして他方を基板の下方に設けた特別の加熱要素を用いて制御することができる。これ等の要素は全成長組立体に対して外部にあることができる。

成長を促進するためその他の勾配が溶解金属を横切る電界を生ずることによつて提供されることができる。

連続的な成長に対しては、過剰のシリコンが溶融金属の頂部に浮上される。金属は周期的に（あるいは連続的に）鍋、シリコン及びドーパンの混合物を添加することによつて適切な濃度に補充される所以で、成長の平衡が達成される。底部からの成長体は結晶粒及び他の汚染物を太陽電池層に近づけない。

非結晶質、基板の成長に対しては、溶液を介して基板を引くことにより成長された初期の結晶に

本発明によれば、基板が冷却器温度にあるときに温度勾配が溶融金属に加えられる。溶融金属は本発明の飽和溶液成長過程の成長段階の間一般に冷却されない。温度勾配は基板の下方に熱損失路を設けて、基板下方にヒートシンクを付加することによつて、あるいは表面下方にチューブを置きそして基板下方の冷却ガスの流れを許容することによつて生じさせることができる。この勾配はチューブを通るガス流量によつて制御されることがある。

光学的反射障壁層あるいはテクスチャ化された基板が第 1 の成長した半導体材料の沈積前に使用されるとしても、各々のエピタキシャル層の成長を推進するため勾配が使用される。特定的に、勾配はテクスチャ化されない基板上にわたり第 1 の成長した半導体材料に対して直接加えられることができる。

より非常に大きな結晶子の種結晶（seeding）へ導かなければならぬ。他の方法として單種結晶（crystal seed）は成長が始まる前に基板に取付けられることができる。この種結晶をつけた成長体もまた大型の結晶子へ導かれる。

他の代りの成長技法は基板を溶液を介して引きながら約 1 時間連続的に第 1 及び第 2 飽和溶液を冷却し、それから基板を成長溶液から除去し、双方の飽和溶液を 5 乃至 1 5 分間再熱し、溶液を補充して、平衡状態を再び確立して、次いで成長順位を再び開始する必要がある。

1 分当り 1 ミクロンの半導体沈積速さ（deposition rate）に対しては、基板は厚さ 1 0 ミクロンの層を成長するため 1 0 分間溶液内に置かれる。巾 1 0 ～そして長さ 2 5 ～である溶液（solution）を考慮して、基板は 1 分子当り 2 5 ～の速さでストライディングゲート法を用いて引か

れる。しかし乍ら、より薄いエーティング層はより短い時間が必要とする。

製造工程における第4のステップ3-6は第1の溶融金属に対するよりも僅かに低い温度で飽和された錫及びシリコン溶融金属からコレクタ1-6を形成するため第1の半導体層の頂部に半導体層1-6を沈積することである。1-6当たり 5×10^{-11} 乃至 5×10^{-10} の範囲の濃度を有する錫、ヒ素あるいはアンチモニイの如きN・湿ドーパント(depants)が許容される。この第2の層はまた付加的な反射防止表面を形成するためエッティングされることができる。これ等の第1の半導体層は全厚さ約5乃至50ミクロンに成長されることができる。

製造工程における第5のステップ3-6は光子がシリコンに入るまで多数の反射を生ずる光子を捕えるシリコン材料内にコーン(cones)を形成す

ることによりコレクタ層1-6のテクスチャエッティング(texture etching)を行なうことである。このコーンは頂部シリコン表面上に置かれる。コーン形成の推奨される方法は成長している最後のシリコン層の異方性のエッティングによることである。飽和溶液からの成長によつて接合部が形成されれば、コーンは第2の(接合部形成)シリコン層が成長された後形成されることがある。拡散あるいはイオン打込みによつて接合部が形成されれば、コーンは第1の(そしてこれのみ)シリコン層の沈積後形成されることがある。<100>方向に成長されたシリコンに対して、下記のエッティングがコーンを形成するのに申し分ないことが判明した: 振氏80度において容積で20%のイソプロピレンアルコールを有する2%NaOH(水溶液)内で55秒。多結晶成長を期待する、よりランダム(random)な方向づけに対して、

前掲除、時間、温度及び苛性ソーダ濃度の変化がうまく利用された。とにかく、このコーン形成ステップは最適化され、そして最後の成長した半導体層がエッティングに耐えるには薄すぎるとときは外方に置かれる。

製造工程の第6のステップ4-0は透明な電気接点格子2-2の沈積である。格子接点は蒸発、スペッタリングスクリーン印刷及び接点印刷を含む任意の標準太陽電池技術によつて格子接点が適用されることがある。増加した格子電導率に対しては、必要があれば、めづき(電解めづきあるいは無電解めづき)あるいははんだ・浸漬が使用されることがある。

好ましくは銀格子あるいはニッケル格子は処理した基板を印刷機を通過することにより適用され、ここで、銀格子あるいはニッケル格子はマスク(mask)を介してスクリーン印刷により、接触印

刷により、あるいは光硬化性樹脂マスキング(masking)及び印刷あるいはめづき処理により形成される。

銀接点ペースト(contact paste)は標準技法を用いてスクリーン印刷されることがある。印刷後、ペーストは約30秒間に空気中において約700°Cで加熱される。この処理方法の変化は選択された特定のペーストによつて使用されることができる。空気加熱性(air fireable)ニッケルペーストは(約20%のガラスフリット(frit)を有する)がまたこの応用のため開発された。

製造工程における第7のステップ4-2は反射防止コーティング2-0の沈積である。チタニウムイソプロポキシド(titanium isopropoxide)の溶液が反射防止コーティングを形成するため頂部シリコン表面に噴霧コーティングされることがある。それからこのコーティングは60乃至90

秒間200℃と250℃との間で焼かれ、次いで70℃で10秒そして200℃で30分焼かれなければならない。酸化ケイ素(silicon dioxide)の蒸発層を含めて、反射防止層を形成するための多くの他の製造方法は充分満足すべきものである。ガラスカプセル材料(encapsulant) 24は火炎噴射(flame spraying)アーチ噴射(arch spraying)、蒸発あるいは静電接着により反射防止コーティング上に形成されることができる。

製造工程における第8のステップ46は太陽電池を光電池モジュールに組立てることである。個々の太陽電池はストリップから切り取られる。この工程中に、接合不足、あるいは電気的接触不足の如き好ましくない、周辺効果もまた除去される。

このステップにおいて、個々の太陽電池は配列(array)を形成するように一緒に結縛される。次にこれ等の配列は電池に対して環境保護を与える。

359のステップは第1の半導体層が前記第5のステップに記載されたと同一の技法を用いて成長された後行なわれる。しかし、接合部は次いで標準拡散あるいはイオン打込み技法386によつて形成される。

第3図に示されている付加的な実施態様において、冶金学級シリコン基板33はステップ30で代用されることができる。この実施態様は単結晶あるいは非常に大きな結晶粒の多結晶質の基板が使用されることがあるという利点を提供する。冶金学級シリコン基板の代用物はより高価になるというのが欠点である。更に、本実施態様において、障壁層は太陽電池のエネルギー変換効率を多少犠牲にして省かれることができる。基板の表面はテクスチャされてはならない。

半導体層沈積の工程において、ネルソン(Nelson)の米国特許第3,585,702号に記載され

そして電気的出力接続器を含むモジュール内にまとめて入れられる。太陽電池をモジュール内に組立てることは、多くの好ましい従来技法によつて行なわれることができる。

本発明の他の実施例において、第3図に示す如く、前述の如き第4のステップ36は光電池の接合部を形成するため成長中第1の半導体層のドーピング(doping)を含む他のステップ356によつて置き換えられる。第1の半導体層のドーピングはシリコンの成長した層上に過飽和溶液の層を残し、それから蒸気(例えばAsH₃)がその溶液を反対の伝導形にドープするドーピング雰囲気内にその組立体を通過することによつて達成されることがある。この工程における他のすべてのステップは前述と同一である。

第3図に例示されている如く、本発明のなお更に他の実施態様において、テクスチャエッヂ

ているデバイスに類似しており、そして第6図に示されているスライディングゲート装置を使用するのが好ましい。吸収層14及びコレクタ層16の沈積はすべてこのスライディングゲート装置内で行なうことが出来ることが理解される。スライディングゲートは基板が第1のエピタキシャル層を收受するため1つの溶融金属だめ(melt)の下方へ動かされ、それから第2のエピタキシャル層を收受するため次の溶融金属の下方へ動かされるよう直列に配置された別箇の沈積だめ(melt)を有している。単結晶基板に対して液相・エピタキシ(LPE)として知られている過飽和溶液から基板上への材料の沈積は当業者において周知である。

第4図及び第5図を参照して説明すると、耐火性の炉のスライディングゲート50は典型的には黒鉛の如き不活性の材料より成つている。ゲート

50の上部表面は2つの壁即ち溶液だめ54及び56が設けられている。ゲート50は第4図に示された如き基板であるあるいは第5図に示された如き黒船の如き耐火性材料で作られた可動スライド58を有している。スライド58は前記スライドの上部表面が各々の壁、即ち溶液だめ54及び56の平面即ち底面と同一平面にあるように前記ゲートの底面近くの凹部60内に配置されている。第4図に例示されている如く、連続的な基板上で成長する場合に、スライド58はホイール76から供給される基板58であることができる。他の方法として、第5図に示されている如く、基板64は飽和溶液成長工程中スライド58に取付けられることができる。基板と溶液だめ開口との間の隙間80及び62は基板および成長した層を収容しなければならず、ここでは約50ミクロンのプラス間隙を有している。この基板は次の半導

体層がその上に形成される前に完全に清潔にされる。ことに角、前記スライディングゲートの正確な大きさ、形状及び構成要素は重要ではない。

第2のステップ32で前に論述した障壁層63は第4図及び第5図に示す如く、即ち成長前の別のステップとして障壁スプレー78によつてインライン(in-line)で適用されることができる。基板はまた障壁層が適用される前にテクスチャ化されることができる。

伊ゲート50の温度及びその内容物が950℃に達しそして飽和溶液が平衡状態になつたとき、スライド58は矢印によつて示された方向に引かれ、従つて第4図の58あるいは第5図の64の基板は第1の溶液だめ54の床(floor)となる。ステップ3の34で論述した如く溶液及び基板を横切つて熱(あるいは他の勾配)を置くことによつて成長が開始される。溶液だめ54内の挿入物

は好ましくは錫浴剤内に適切にドープされた(doped)シリコン溶液より成つてあり、従つて障壁層の頂部に直接形成されたエピタキシャル層が吸収体となる。

この第1のシリコン層の沈積は製造工程の第3のステップにおいて前に論述されている。

障壁上のシリコンの成長は、この時点においては、溶液を横切つて加えられた温度勾配によつて推進される。この勾配は前述の如く錫浴融金属から沈積されるべきシリコンの充分な量のために与えられる。

スライドは、前記基板が溶液だめ56の床となるように矢印により示された方向に連続的にあるいは半連続的に移動される。溶液だめ56内の挿入物70は好ましくは錫及び他のシリコン溶融金属成つている。この溶液は溶液だめ54内の溶融金属よりも確かに低い温度で飽和されることができる。連続的な成長に対して、溶液だめ56内の挿

入物はまた適切にドープされる。第1のシリコン層の頂部に沈積されるこの第2の半導体層がコレクタとなる。コレクタの沈積は製造工程の第4のステップ36において前に論述されている。この第2の層はまた反射防止面を形成するためエッチングされることがある。

溶液が基板上に沈積されそして容器から遠ざかり冷却されるアリコート(aliquot)法の如きスライディングゲート成長製造法の変化も許容される。第2の層のドーピングはまた溶液が冷却されているとき蒸気により行なうことができる。それ等の変化はJ. Electrochem. Soc., 120, 1128(1973)にアール・エッチ・サウル(R.H. Saur)及びディー・ディー・ロカセカ(D.D. Roccasecca)により論述されている。

透明な電気接点格子は(contact grids)第6のステップ40において前に記載された技法に

よりコレクタ層上の ± 2 に沈積される。

いつたん好ましい金属あるいは他の光学的に透明な接点格子が接着されると、反射防止コーティングがチャンバー ± 4 内のスプレーノズル ± 5 を介して電気接点上にわたり沈積される。反射防止コーティングの沈積は第7のステップ ± 8 で論述されている。次に太陽電池は、スライディングポート装置を使用後形成されたストリップからそれを切断することによつて光電池モジュールに組立てられるあるいは個々の太陽電池にすることができる。

結晶質の基板の場合に対して、複数のスロット ± 2 が第5図に示されている如くスライド ± 8 の上部表面内に設けられている。各々のスロット ± 2 は最初にスロット内に位置づけされる基板 ± 4 を収容するのに充分な大きさである。前記スロットの深さは前記基板の厚さプラス約2ミク

ロンである成長層の厚さを収容するように設計されている。障壁層はこのシーケンスの間省略されることができる。この省略は発生される電流を減少する。この成長シーケンスは第6図に示されている。

本発明において、1例として、吸収体 ± 4 は錫、シリコン及び下記の微量元素のドーピントの1つより成る溶液から作られることができる：ホウ素、ガリウム、インジウムあるいはアルミニウム。

更に、コレクタ ± 6 は錫、シリコン及び下記の微量元素のドーピントの1つより成る溶液から作られることができる：リン、ヒ素あるいはアンチモニイ。

N -型あるいは P -型半導体であるコレクタ ± 6 は開回路電圧を増加するため1cm当たり 1×10^{19} 原子から 1×10^{20} 原子までの範囲にドープされる。反対の伝導度(*opposite conductivity*)で

ある吸収体 ± 4 は更に開回路電圧を増加するため1cm当たり 5×10^{17} 原子から 5×10^{18} 原子までの範囲にドープされる。これ等のより高いドーピング(doping)濃度は、特に吸収体 ± 4 において、シリコン太陽電池に対して通常使用されているよりも短い拡散距離となる。

これ等のより短い少數キャリヤ拡散距離はシリコン吸収体がその8.0乃至9.5μだけ薄いので許容される。

飽和溶液を経て、シリコンの成長は5ミクロンと50ミクロンとの間の厚さを有する薄い吸収体層 ± 4 及び0.1ミクロンと2ミクロンとの間の厚さを有する薄いコレクタ層を提供するため制御される。更に、この方法は大きなシリコン結晶粒の成長を許容する。

低価格の基板上に薄い高品質の太陽電池層を形成するこの製造法は、他の結晶質の材料、特にヒ

化ガリウム、リン化亜鉛、カドミウムテレライド(cadmium telluride)及びその他に対して行なわれる。殆どの場合において、溶液に対して異なる材料が選択される。基板は半導体層の熱膨張係数に適合するよう選択される。他の方法としてより厚い障壁層が半導体と基板との間の不適当な組合せによつて生じた熱応力を吸収しながら半導体の熱膨張係数に適合するのに使用することができる。基板内の応力は少數キャリヤ拡散距離を減少し、従つて効率を減少する傾向がある。

半導体吸収体そしてあるいはコレクター層はまたヒ化ガリウム、リン化インジウム、リン化亜鉛、硫化カドミウム、硫化亜鉛・カドミウム、カドミウムテレライド及び他の半導体に対しても適用可能である。

透明な障壁層、障壁層の反射する厚さ及び基板テクスチャリングを含む光学的な形状はヒ化ガリ

ウム、リン化インジウム、リン化亜鉛、偏化カドミウム、偏化亜鉛・カドミウム、カドミウムテレライド、偏化銅、非結晶半導体（実質的な量の水素を有する非結晶シリコン、他の電子のフッ素を含む）及び他の半導体より作られた吸収体により作用しそしてコレクタのため働く。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明による薄膜光電池の部分を拡大した概略的な断面図である：

第2図は本発明による薄膜光電池製造方法のステップの流れ図である：

第3図は付加的な光学的ステップを備えた第3図に示された如き薄膜光電池製造方法のステップの流れ図である。

第4図は連続的な基板を使用して第2図の方法を実施するための装置の概略的な線図である。

第5図は非連続的基板コンベヤシステムを使用

して第2図の方法を実施するための装置の概略的な線図である。

- 1 0 ……基板
- 1 2 ……障壁
- 1 4 ……吸収体
- 1 6 ……コレクタ
- 2 2 ……透明接点
- 2 4 ……ガラス製カプセル材料
- 5 0 ……スライディングゲート
- 5 4、 5 6 ……溶液だめ
- 5 8 ……可動スライド
- 6 8、 7 0 ……挿入物

特許出願人 ユニバーシティ・オブ・アラウエア

代理人弁理士 小田島 平吉

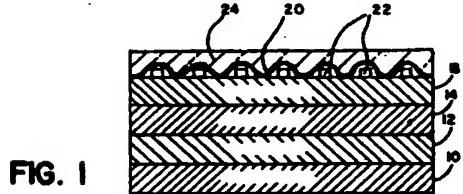


FIG. 1

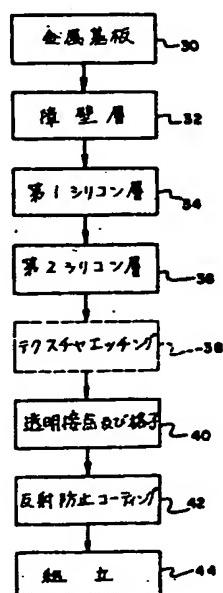


FIG. 2

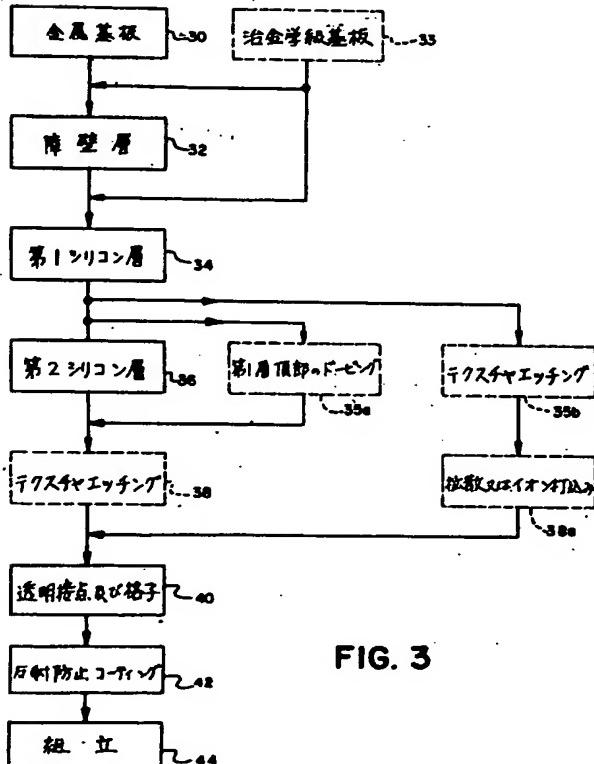


FIG. 3

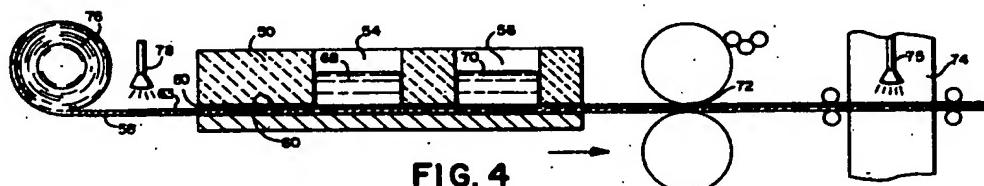


FIG. 4

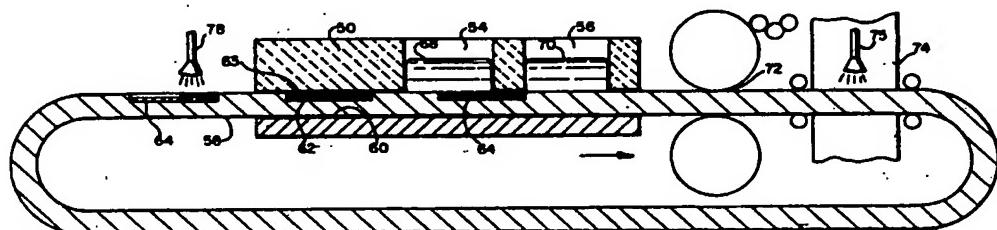


FIG. 5

手 説 补 正 書

昭和57年12月22日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示 昭和57年特許願第199875号

2. 発明の名称 薄膜太陽光電池及びその製造方法

3. 补正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ合衆国テラウエア州19711
ニューアーク(番地なし)

名称 ユニバーシティ・オブ・テラウエア

4. 代理人 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自動車会館
氏名 (6078)弁理士 小田島平吉

5. 补正命令の日付 自発

6. 补正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄

7. 补正の内容 別紙の通り

別 紙

特許請求の範囲を次の通り訂正する。(第54項追加)

「1. 金属、金属合金、及び冶金学級の半導体を含むグループから選択された基板上に薄膜の光電池デバイスを製造する方法にして、

(a) 液槽内に溶解された半導体金属を含む液體飽和溶液から半導体層を該基板上に沈積し、そして

(b) 該半導体層の成長を推進するため該液體飽和溶液を横切って勾配を与えるステップを含むことを特徴とする方法。

2. 該ステップ(b)が温度勾配の冷却器端として該基板を維持していることを含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 該ステップ(b)が該温度勾配の冷却器端に対し選位の該液體飽和溶液に対して熱を加えることを含む特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 該ステップ(b)が該液體飽和溶液を横切り電

界を加えることを含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 該ステップ(a)が該半導体層を連続的な該基板上にわたり沈積することを含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 該ステップ(a)が該半導体層を半連続的な該基板上にわたり沈積することを含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 溶媒内に溶解された半導体材料を含む付加的な液体飽和溶液から付加的な半導体層を沈積し、そして

該付加的な半導体層の成長を推進するため該付加的な液体飽和溶液を横切って勾配を加えるステップが更に設けられている特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 該勾配が濃度勾配を含んでいる特許請求の範囲第7項記載の方法。

9. 該勾配が電界勾配を含んでいる特許請求の範囲第7項記載の方法。

10. 該溶媒が液体金属である特許請求の範囲第1項又は第7項記載の方法。

11. 該溶媒が配合物である特許請求の範囲第1項又は第7項記載の方法。

12. 該付加的な半導体層が第1に述べた該半導体層と反対の伝導形である特許請求の範囲第7項記載の方法。

13. 該付加的な半導体層がホモ接合の光電池該層において第1に述べた該半導体層と同一の材料形である特許請求の範囲第7項記載の方法。

14. 該付加的な半導体層の該半導体材料がヘテロ接合光電池デバイスにおいて該第1に述べた半導体層の該半導体材料と異なる特許請求の範囲第7項記載の方法。

15. 金属、金属合金及び冶金学級の半導体を含むグループから選択された基板上にコレクタ、吸収体及び障壁層として作用する半導体層を有する薄膜光電池デバイスを製造するための方法において、光学的に透明な冶金の障壁層を該基板上にわ

- 2 -

たり適用するステップを含むことを特徴とする方法。

16. 該ステップが光学的に透明な伝導性の冶金の障壁層を該基板上に直接適用することを含む特許請求の範囲第15項記載の方法。

17. 該障壁層が光学的に透明な半導体障壁層を含む特許請求の範囲第15項記載の方法。

18. 該光学的に透明な半導体障壁層がシリコンカーバイドである特許請求の範囲第17項記載の方法。

19. 該光学的に透明な半導体障壁層が酸化錫である特許請求の範囲第15項記載の方法。

20. 該光学的に透明な半導体障壁層がシリコンカーバイド及び酸化錫である特許請求の範囲第15項記載の方法。

21. 該障壁層が光の反射に備えるための所定の深さを有している特許請求の範囲第16項又は第17項記載の方法。

22. 該光学的に透明な半導体障壁層が該吸収層

- 3 -

と同一の伝導形である特許請求の範囲第17項記載の方法。

23. 該ステップが最少損失とするため1000オーム・センチメートルより少い抵抗を有する透明な伝導性の障壁層を該基板上にわたり適用することを含む特許請求の範囲第15項記載の方法。

24. 金属、金属合金及び冶金学級の半導体を含むグループから選択された基板上にコレクタ、吸収体及び障壁層として作用する半導体層を有している薄膜光電池デバイスを製造するための方法において、

(a) 該デバイス内の増加した光子吸収によって性能を増加するように背面反射を設けるため該基板をテクスチャし(texturing)、

(b) 光学的に透明な冶金の障壁層をテクスチャされた該基板上にわたり適用するステップを含むことを特徴とする方法。

25. 該テクスチャリングが最適の光内部反射を提供する特許請求の範囲第24項記載の方法。

- 4 -

- 5 -

第24項記載の方法。

34. 金属、金属合金及び冶金学般の半導体よりなるグループから選択された基板上のコレクタとしてそして吸収体として且つ障壁層として作用する半導体層を有する薄膜光電池デバイスにおいて、

(a) 増加した光子吸収により該デバイスの性能を増加するように背面反射を設けるためのテクスチヤされた基板表面、及び

(b) 該テクスチヤされた基板上にわたり形成された光学的反射層を含むことを特徴とするデバイス。

35. 該基板表面が該吸収体に対して最適の内部反射を提供するためテクスチヤされている特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

36. 該光学的反射層が該基板の該テクスチヤされた表面上に直接適用された半導体材料での形成されている特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

37. 該光学的反射層が該基板の該テクスチヤさ

- 6 -

- 7 -

れた表面上に直接形成された伝導性の層である特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

38. 該半導体吸収体が薄膜である特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

39. 該半導体吸収体が結晶質の半導体である特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

40. 該半導体吸収体が非結晶半導体である特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

41. 該非結晶半導体が水素及びフッ素を含む実質的な量の化学元素を有している非結晶シリコンを含んでいる特許請求の範囲第40項記載のデバイス。

42. 該半導体吸収体が非結晶シリコンである特許請求の範囲第24項又は第34項記載のデバイス。

43. 該半導体吸収体が酸化銅である特許請求の範囲第34項記載のデバイス。

44. 該半導体材料層がシリコンカーバイドである特許請求の範囲第36項記載のデバイス。

- 8 -

- 9 -

52. 該光学的反射層が最少損失とするために^{1000オーム・センチメートルより少い抵抗を有している特許請求の範囲第34項記載のデバイス。}

53. 金属、金属合金及び冶金学級の半導体を含むグループから選択された基板上に薄膜の光電池デバイスを製造する方法にして、

(a) 溶液内に溶解した半導体材料を含む液体飽和溶液から半導体層を該基板上に沈積し、

(b) 該基板上にわたり第1の半導体層を沈積するため充分に該第1の飽和溶液を冷却し、

(c) 該第1の半導体層上にわたり第2の飽和溶液から第2の半導体層を沈積するため充分に該第2の飽和溶液を冷却し

(d) 5乃至15分間双方の該飽和溶液を加熱し、そして

(e) その後上記(a)からスタートする前記のステップのシーケンスを繰返す
ステップを特徴とする方法。

特開昭58-89874(20)
54. 金属、金属合金及び冶金学級の半導体を含むグループから選択された基板上に薄膜の光電池デバイスを製造する方法にして、

(a) 該基板をテクスチャし、

(b) 光学的に透明な、伝導性の冶金の障壁層をテクスチャされた該基板上にわたり適用し、

(c) 溶媒に溶解した半導体材料を含む液体飽和溶液から第1の半導体層を該光学的に透明な層上に沈積し、

(d) 該第1の半導体層の成長を促進するため該液体飽和溶液を横切って温度匀配を加え、

(e) 溶媒に溶解した半導体材料を含む付加的な液体飽和溶液から第2の半導体層を沈積し、そして

(f) 該第2の半導体層の成長を促進するため該付加的な液体飽和溶液を横切って温度匀配を加える

ステップを含むことを特徴とする方法。

55. 金属、金属合金及び冶金学級の半導体金属

- 11 -

を含むグループから選択された基板上に薄膜光電池デバイスを製造する方法にして、

(a) 該基板をテクスチャし、

(b) 光の反射に備えるため所定の深さを有する光学的に透明な層を該テクスチャされた基板上にわたり適用し、

(c) 溶融した金属溶液内に溶解された半導体を含む液体飽和溶液から第1の半導体層を光学的な反射層上にわたり沈積し、

(d) 該第1の半導体層の成長を促進するため該液体飽和溶液を横切って温度匀配を加え、

(e) 溶液中に溶解された材料を含む付加的な液体飽和溶液から第2の半導体層を沈積し、そして

(f) 該第2の半導体層の成長を促進するため該付加的な液体飽和溶液を横切って温度匀配を加える

ステップを含むことを特徴とする方法。

56. 光子が該第2半導体層に入るまでに多重反

射を生ぜしめることによって光子を捕えるため該第2の半導体層をエッティングするテクスチャのステップが更に設けられている特許請求の範囲第54項又は第55項の方法。

57. 該第1及び第2の半導体がシリコン、硫化銅、ヒ化ガリウム、リン化インクウム、リン化亜鉛、硫化カドミウム、硫化亜鉛-カドミウム及びカドミウムテレライド(telluride)を含むグループから選択されている特許請求の範囲第53-55項のいづれか1つの項に記載の方法。

58. 金属、金属合金及び冶金学級の半導体を含むグループから選択された基材上にコレクタ、吸収体及び障壁層として作用する薄膜光電池デバイスを製造するための方法において、光学的反射障壁層を該基板上にわたり適用するステップを含むことを特徴とする方法。

59. 該障壁層が光学的な反射半導体障壁層を含む特許請求の範囲第58項記載の方法。

60. 該障壁が光学的な反射伝導性の障壁を含む

- 12 -

- 13 -

特許請求の範囲第58項記載の方法。

61. 該光学的な反射半導体障壁がシリコンカーバイドである特許請求の範囲第59項記載の方法。

62. 該光学的な反射半導体障壁層が酸化錫である特許請求の範囲第59項記載の方法。

63. 該光学的に透明な半導体障壁層がシリコンカーバイド及び酸化錫である特許請求の範囲第59項記載の方法。

64. 該障壁層が光の反射に備えるため所定の深さを有している特許請求の範囲第59項又は第60項記載の方法。

65. 該深さが反射されるべき光の波長の1/4プラス波長の整数により測定された距離を含む特許請求の範囲第64項記載の方法。

66. 該波長の整数が零を含む特許請求の範囲第65項記載の方法。

67. 反射されるべき光が該半導体に対するエネルギーギャップの僅か上方のエネルギーを有する特許請求の範囲第64項記載の方法。

- 14 -

(a) 該基板をテクスチヤし、

(b) 光学的に透明な、伝導性の冶金の障壁を該テクスチヤされた基板上にわたり適用し、

(c) 液媒内に溶解された半導体材料を含む液体飽和溶液から第1の半導体層を該光学的に透明な層上にわたり沈積し、

(d) 該第1の半導体層の成長を推進するため該液体飽和溶液を横切って濃度勾配を加え、

(e) 該第1の半導体層と反対の伝導性を有する第2の半導体層を設けるため該沈積された第1の半導体層上にある液体飽和溶液の層をドーピングし、

(f) 該第2の半導体層の成長を推進するため該付加的な液体飽和溶液を横切って濃度勾配を加えるステップを特徴とする方法。

72. 該金属合金が鉄・ニッケル合金である特許請求の範囲第1項、第15項、第24項、第53項、第54項、第55項又は第71項記載の方法。

73. 該半導体層がシリコンである第1項、第

68. 該光学的に透明な半導体層が該吸収体層と同一の伝導形である特許請求の範囲第58項記載の方法。

69. 該ステップが最少損失とするため100.0オーム・センチメートルより少い抵抗を有する光学的な反射伝導性の障壁層を該基板上にわたり適用することを含む特許請求の範囲第58項記載の方法。

70. 第1に述べた沈積した半導体層上に加えられた該液体飽和溶液の付加的な層に微量のドーパントを加え、そして光電池の接合部を形成するためドープした層を成長し、且つ該付加的なドープされた層の成長を促進するため該液体飽和溶液の付加的な層を横切って勾配を加えるステップが更に設けられている特許請求の範囲第1項記載の方法。

71. 金属、金属合金及び冶金の良質な半導体を含むグループから選択された基板上に薄膜光電池デバイスを製造する方法にして、

- 15 -

15項、第24項、第53項、第54項、第55項又は第71項記載の方法。

74. 該冶金学級の半導体がシリコンである特許請求の範囲第1項、第15項、第24項、第53項、第54項、第55項又は第71項記載の方法。

75. 該鉄・ニッケル合金が該シリコンの熱膨張に適合するため鉄約5.8乃至6.2%及びニッケル4.2乃至3.8%とからなる特許請求の範囲第72項記載の方法。』

- 16 -

- 17 -

THIS PAGE BLANK (USP16)